

特開平7-273106

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. ⁶
 H01L 21/318
 C23C 16/34
 16/42
 16/50
 H01L 21/205

識別記号 庁内整理番号

B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-61079

(22)出願日 平成6年(1994)3月30日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 鬼頭 英至

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

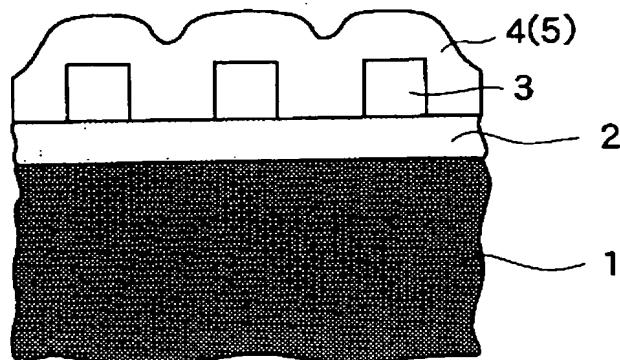
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】絶縁膜の成膜方法

(57)【要約】

【構成】 原料ガスの有機Si化合物として、Si-Si結合を有し、該Si-Si結合を構成する少なくともいずれかのSi原子に、-NR₂基および/または-N基が結合するものを用いる。さらに、上記Si-Si結合を構成するSi原子には、カバレージを改善できるアルキル基および/またはアルコキシリル基を結合させた構造としてもよい。そして、このような原料ガスを導入し、プラズマCVDによってSiN系絶縁膜4またはSiON系絶縁膜5を成膜する。

【効果】 速い成膜速度でも、ボイドやクラックがなく良好なカバレージを有する絶縁膜を形成できるため、パッシバーション膜や層間絶縁膜として適用して信頼性の高い半導体装置が作製できる。また、絶縁膜の成膜工程のスループットを向上させることができ、半導体プロセスの生産性向上、コスト低減を図れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 CVD装置の反応室内に原料ガスを導入して基板上に所望の絶縁膜を成膜するに際し、前記原料ガスとして、少なくとも1つのSi-Si結合を有し、該Si-Si結合を構成する少なくともいずれかのSi原子にN原子が少なくとも1つ結合されてなる有機Si化合物を用いることを特徴とする絶縁膜の成膜方法。

【請求項2】 前記Si原子に結合されたN原子の少なくとも1つは、-NR₁基（但し、Rは炭素数1以上の炭化水素基を示す）の一部を構成することを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項3】 前記Si原子に結合されたN原子の少なくとも1つは、アジド基の一部を構成することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項4】 前記Si原子には炭素数1以上のアルキル基もしくは炭素数1以上のアルコキシリル基のうち少なくとも一方が少なくとも1つ結合されることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項5】 前記所望の絶縁膜がSiN系絶縁膜であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項6】 前記所望の絶縁膜がSiON系絶縁膜であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項7】 前記成膜はプラズマCVD法により行うことを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項8】 前記成膜はプラズマを間欠的に生成させながら行うことを特徴とする請求項7記載の絶縁膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば半導体装置においてウェハの最終保護膜あるいは層間絶縁膜として用いられる絶縁膜の成膜方法に関し、特に有機Si化合物を用いてSiN系絶縁膜、SiON系絶縁膜を成膜する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ウェハの最終保護膜、いわゆるパッシベーション膜には、SiN系絶縁膜が広く用いられている。このSiN系絶縁膜を成膜するに際しては、既に形成されたAl系配線等の低融点材料層にダメージを与えないように、プラズマCVD法によって低温での成膜が行われている。原料ガスとしては、従来、SiH₄／NH₃混合ガス、SiH₄／N₂混合ガス等が用いられてきた。

【0003】 しかし、このようにして成膜されるSiN

系絶縁膜のカバレージは、半導体装置の微細化あるいは多層配線化に伴う基板の表面段差の増大に追従できなくなっている。図3に、Si基板1上にSiO系層間絶縁膜2およびAl系配線3が形成され、この上にSiN系絶縁膜14を成膜したウェハを示すが、SiN系絶縁膜14のステップカバレージ（断差被覆性）が悪いために、ポイド15が形成されてしまっている。また、このようなSiN系絶縁膜14にはクラックも発生しやすくなる。

【0004】 上記ステップカバレージを改善する方法としては、2周波法によってプラズマ状態を制御することが提案されている。これは、プラズマCVD装置の平行平板電極において、ウェハを載置する側の電極には数百kHzの低周波RF電圧を印加し、他の電極にはMHzオーダーの高周波RF電圧を印加するものであり、低エネルギーのイオンポンバードメントを増加させて、カバレージを向上させようとするものである。しかし、この方法によっても、パターンの微細化や表面断差の増大に十分に対応できるわけではなく、コンフォーマル成膜を達成するには至っていない。

【0005】 そこで、さらにカバレージに優れたSiN系絶縁膜を成膜する方法として、原料ガスに有機Si化合物を用いてCVDを行うことが提案された。ここで、有機Si化合物とは、[(CH₃)₂N]、Si、[(CH₃)₂N]、SiH、[(CH₃)₂N]、SiH₂といった、Si原子、N原子、C原子、H原子を主な構成要素とし、Si-N結合を有する化合物である。これを原料ガスとして成膜を行うと、Si-N結合の存在により、効率のよいSiN系絶縁膜の成膜が可能となる。また、炭素成分の存在により、成膜時に生成される中間生成物が高分子化されやすく、流動性が高くなるために、カバレージに優れたSiN系絶縁膜が成膜できると考えられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、半導体装置を製造するためには非常に多くの工程を経るため、各工程におけるスループットを向上させることは、生産性を向上させ、コストを低減させる意味で重要な課題となっている。このため、当然、層間絶縁膜として、またはパッシベーション膜としてSiN系絶縁膜を成膜する工程においても、成膜速度を高めることが必要である。

【0007】 成膜速度を高める手法として、成膜時に供給する原料ガスの流量を増加したり、プラズマCVD装置の電極に印加する電力を増大することが考えられるが、このような操作により、不純物の取り込みが増大したり、カバレージが劣化したりといった問題が生じることがある。このため、一定水準以上の膜質やカバレージを確保するためには成膜速度に限界があった。

【0008】 そこで、本発明はかかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、原料ガスとして用いる有機S

i 化合物の化学構造を規定することにより、膜質を劣化させることなく、成膜速度を高めることが可能な絶縁膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0009】

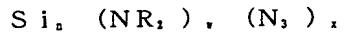
【課題を解決するための手段】本発明者等は上述の目的を達成せんものと鋭意検討を重ねた結果、有機Si化合物として、Si-Si結合を有するものを用いることにより成膜速度を高めることが可能となることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明に係る絶縁膜の成膜方法は、CVD装置の反応室内に原料ガスを導入して基板上に所望の絶縁膜を形成するに際し、前記原料ガスとして、Si-Si結合を有し、該Si-Si結合を構成する少なくともいすれかのSi原子にN原子が少なくとも1つ結合されてなる有機Si化合物を用いるものである。これによって、非常に速い成膜速度にて効率的にN原子を含有する絶縁膜を成膜することが可能となる。

【0011】上記有機Si化合物において、Si-Si結合は1つであっても、2つ以上であってもよい。Si-Si結合が1つである場合、即ち、ジシラン系の化合物である場合、6つの結合手に後述するような置換基を結合させた構造とすればよい。Si-Si結合が2つ以上である場合にも、即ち、Si_n (nは3以上の整数)を基本骨格とする場合も同様に、(2n+2)個の結合手に後述の置換基を結合させた構造とすればよい。

【0012】上記Si-Si結合を構成するSi原子に結合するN原子は、成膜時にSi-N結合を存続させて効率のよい成膜を可能にするものであり、-NR₁基

(但し、Rは炭素数1以上の炭化水素基を示す)を構成



(但し、w, x, y, zは、w+x+y+z=2n+2, 0≤w≤2n+2, 0≤x≤2n+2, 1≤w+x≤2n+2, 0≤y≤2n+1, 0≤z≤2n+1を満たす整数であり、nは、2以上の整数である。また、R'およびR''は炭素数1以上の脂肪族飽和炭化水素基を示し、Rは炭素数1以上の炭化水素基を示す。)

【0017】なお、上記Rで示される炭化水素基の炭素骨格は特に限定されず、飽和炭化水素であっても不飽和炭化水素であってもよい。そして、それぞれの場合について、直鎖状、分枝状、環状の炭素骨格が考えられるが、これらのいずれであってもよい。また、R'およびR''で示される脂肪族飽和炭化水素基も直鎖状、分岐状、環状のうちいずれとされてもよい。

【0018】上記一般式(1)において、z=0のとき、即ち、-OR''基が結合されていない有機Si化合物であるとき、これを原料ガスとし、これに酸素系ガスを混合しなければ、Si-N系絶縁膜が成膜されることとなる。一方、x≥1のとき、即ち-OR'基が結合されている有機Si化合物であるとき、これを原料ガスとして用いると、成膜中に微量のO原子が取り込まれるの

するN原子であっても、アジド基(以下、-N₃基とする。)を構成するN原子であってもよい。即ち、Si原子に結合する置換基として、-NR₁基および/または-N₃基が結合されるとよい。但し、-NR₁基は、Si-N結合を存続させる効果が高いのみならず、カバレージ改善効果も示すため、Si原子に結合するN原子のうち少なくとも1つは-NR₁基の構成原子とすると、特に好ましい結果が得られる。

【0013】また、上記Si-Si結合を構成するSi原子に結合する他の置換基として、炭素数1以上のアルキル基(以下、-R'基とする。)もしくは炭素数1以上のアルコキシル基(以下、-OR''基とする。)のうち少なくとも一方が結合されてもよい。特に、Si原子に-NR₁基が結合しない場合には、-R'基および/または-OR''基を結合させて、カバレージを改善するとよい。また、Si原子に-NR₁基が結合する場合にも、-R'基および/または-OR''基を結合させることにより、一層カバレージを向上させてもよい。

【0014】なお、上記Si-Si結合を構成するSi原子に直接結合するH原子は、上述した-NR₁基、-N₃基、-R'基、-OR''基のように、成膜時にSi-N結合を存続させる効果やカバレージを改善する効果が認められないので、Si原子に1つも結合させないか、結合させても少数とした方がよい。

【0015】したがって、本発明にて使用される有機Si化合物のうち、最も望ましい構造を有するものは、下記の一般式(1)にて示すことができる。

【0016】

(R'), (OR''), . . . (1)

で、結果的にSiON系絶縁膜が成膜されることとなる。

【0019】なお、上述のような有機Si化合物には、さらにNH₃やN₂を混合してもよい。NH₃やN₂は炭素成分の還元剤として働くため、堆積したSi-N系絶縁膜あるいはSiON系絶縁膜中の炭素成分を引き抜き、これら絶縁膜中の炭素成分の含有量を低減させることができる。

【0020】ところで、上記絶縁膜の成膜に際しては、A1系配線等にダメージを与えないように低温での処理が行えることが必要であり、このため、反応室内にプラズマを発生させながら成膜を行って好適である。また、このときのプラズマCVD条件は、中間生成物の重合反応を進行させるように適正化することが必要である。

【0021】プラズマCVDによる成膜時には、所望の絶縁膜成分以外に中間生成物、副生成物、原料ガスの未解離成分等も基板表面の近傍に存在しているため、特に成膜速度が速い場合には、上記副生成物や原料ガスの未解離成分等、不純物成分が取り込まれやすい。そこで、前記プラズマを間欠的に発生させ、一定量の成膜を行つ

たらその度に基板表面近傍から上記不純物成分を排除することが、膜質向上の観点から好適である。

【0022】なお、プラズマを間欠的に発生させるには、RF電極への電流供給のオン／オフによってプラズマの発生と消滅を繰り返せばよい。さらに、原料ガスの導入も間欠的に行えば、原料ガスを節約できると共に、原料ガスの未解離成分が絶縁膜中に一層取り込まれにくくなる。また、この方法により、原子層レベルの成膜制御も可能となる。

【0023】

【作用】本発明を適用し、Si-Si結合を有する有機Si化合物を用いることによって、成膜速度を大幅に速くできる理由は以下のように説明できる。2原子間の結合エネルギーを比較すると、Si-Si結合の結合エネルギーは、Si-N結合、Si-C結合、Si-O結合に比して最も小さい。このため、分子内にこれらの結合を同時に含む有機Si化合物をプラズマ中で解離させると、Si-Si結合が優先的に切断される。例えばSi-Si結合を1つ有する、即ちジシラン系の化合物を用いると、同じ放電解離条件下でも、モノシラン系の化合物を用いた場合に比して、1分子当りのSi活性種の供給量が単純計算で2倍となる。これにより、プラズマCVD装置の電極へ必要以上に大きな電力を印加したり、ガス流量を増大させたりすることなく、成膜速度を高めることが可能となる。

【0024】また、上記Si-Si結合を構成するSi原子に、-NR₂基や-N₃基を結合させると、有機Si化合物にSi-N結合を持たせることができるために、成膜時に、Si-N結合が保存された化学種が生成されやすい。このため、膜中にN成分が取り込まれやすく、効率的にN原子を含有する絶縁膜が形成できる。

【0025】特に、上記Si原子に-NR₂基を結合させた場合には、Si-N結合に比してN-C結合の結合エネルギーが小さいことから、成膜時、-R基がN原子から優先的に切断され、Si-N結合が保存された化学種が生成されやすく、効率的な成膜が行える。また、-R基がN原子から切断されることにより、Si-N結合が保存された化学種同士が結合しやすくなるため、成膜時に形成される中間生成物が高分子化して、基板上に高い流動性を示し、結果的に成膜された絶縁膜のカバーレージを向上させることもできる。

【0026】さらに、上記Si-Si結合を構成するSi原子に、-R'基、-OR''基を結合させても、成膜された絶縁膜のカバーレージを向上させることができるが、この理由も原子間の結合エネルギーによって説明できる。Si-N結合の結合エネルギーは、Si-C結合やSi-O結合より大きいことから、成膜時、-NR₂基や-N₃基に比して、-R'基や-OR''基の方がSi原子から切断されやすい。そして、-R'基や-OR''基が切断されたSi-N結合が保存された化学種同

士が結合しやすくなるため、成膜時に形成される中間生成物が高分子化する。これにより、上記中間生成物が基板上にて高い流動性を示すようになり、結果的に成膜された絶縁膜のカバーレージが向上すると考えられる。

【0027】なお、上記Si原子に-NR₂基が結合し、これにより十分なカバーレージが得られる場合には、必ずしも上記-R'基や-OR''基をSi原子に結合させる必要はない。逆に、-NR₂基を持たず、カバーレージの改善効果が小さい場合、あるいは、Si原子に-N

10 R₂基が結合していても、さらにカバーレージを向上させたい場合、上記-R'基や-OR''基を結合させればよく、本発明に使用できる有機Si化合物の材料選択の自由度は大きい。

【0028】ところで、SiN系絶縁膜あるいはSiON系絶縁膜を成膜するに際しては、プラズマCVD法を適用すると、低温による成膜が可能となるため、既に形成されたAl系配線等の低融点材料層にダメージを与えることがない。また、RF電力等のプラズマの放電条件を適正化することによって、有機Si化合物において上述したように所望の結合を優先的に切断し、所望の結合を存続させることが可能となる。

【0029】また、上記プラズマCVD法を用いた成膜においては、プラズマを間欠的に発生させることにより、所望の絶縁膜中への不純物の混入を抑制し、膜質を向上させることができる。これは、プラズマ発生時に基板表面近傍に存在していた不純物成分を、プラズマ消滅時に基板表面近傍から排除することができるからである。

【0030】

30 【実施例】以下、本発明に係る絶縁膜の成膜方法を具体的な実施例を用いて説明する。ここでは、Al系配線上のバッシベーション膜としてSiN系絶縁膜あるいはSiON系絶縁膜を成膜した例について説明する。

【0031】なお、以下の各実施例ではCVD装置として、平行平板型プラズマCVD装置を用いた。このプラズマCVD装置においては、下部電極にウェハを載置し、上部電極にRF電力を印加するようになされている。また、下部電極にはヒータが設けられることにより、ウェハ温度が調整可能とされている。一方、上部電極は原料ガスを基板上に均一に供給するためのシャワー電極となされている。

【0032】実施例1

本実施例では、原料ガスである有機Si化合物として、トリジメチルアミノトリエチルジシラン[(CH₃)₂N]₃Si(C₂H₅)₂を用いてSiN系絶縁膜を形成した。

【0033】具体的には、図1に示されるような、Si基板1上にSiO系層間絶縁膜2およびAl系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDによりSiN系絶縁膜を1μmなる膜厚に成膜した。

る。また、原料ガスにはNH₃が含有されていたため、N原子による炭素成分の引き抜き効果が働き、SiON系絶縁膜5中の炭素成分の含有を低減させることができた。

【0047】続いて、実施例1と同様、原料ガスを希釈した導入ガスを用いてアニール処理を行い、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られず、成膜されたSiON系絶縁膜5は良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであったことがわかった。

【0048】以上のように、本実施例によって成膜されたSiON系絶縁膜5は、高速成膜されても良好なカバ

プラズマCVD条件

原料ガス	: [(CH ₃) ₂ N] , Si ₃	100 sccm
	NH ₃	50 sccm
RF電力	: 350 W (13. 56 MHz)	
圧力	: 1200 Pa	
ウェハ温度	: 200°C	
電極間距離	: 10 mm	

【0052】上述の条件による成膜は、テトラジメチルアミノシラン [(CH₃)₂ N] , Siなるモノシラン系化合物より成膜速度が速いのはもちろん、ヘキサジメチルアミノジシラン [(CH₃)₂ N] , Si₂なるジシラン系化合物を用いた場合に比しても、さらに成膜速度が速かった。また、成膜されたSiN系絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレージに優れたものであった。

【0053】なお、成膜速度が向上したのは、用いた有機Si化合物がトリシラン系化合物であったため、1分子が供給するSi活性種がジシラン系化合物よりさらに多いためであると考えられる。また、良好なステップカバレージを達成できたのは、有機Si化合物におけるジメチルアミノ基からメチル基が遊離されやすく、中間生成物が優れた流動性を示したからであると考えられる。また、原料ガスにはNH₃が含有されていたため、SiN系絶縁膜4中の炭素成分の含有も低減させることができた。

【0054】続いて、実施例1と同様、原料ガスを希釈

プラズマCVD条件

原料ガス	: [(C ₂ H ₅) ₂ N] , Si ₂ (N ₃) (OC ₂ H ₅) ₂	100 sccm
	NH ₃	50 sccm
RF電力	: 350 W (13. 56 MHz)	
圧力	: 1200 Pa	
ウェハ温度	: 200°C	
電極間距離	: 10 mm	
成膜時間／回	: 2秒	
成膜回数	: 10回	

【0059】上述の条件にて、原料ガスの導入とRF電力の印加とを交互に繰り返すことにより、一定量の成膜がなされる毎に不純物をウェハ近傍から排除しながら、

レージを示すものであったため、パッシベーション膜として用いられて好適である。

【0049】実施例3

本実施例では、原料ガスとして、オクタジメチルアミノトリシラン [(CH₃)₂ N] , Si₂ とNH₃との混合ガスを用いてSiN系絶縁膜を形成した。

【0050】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDによりSiN系絶縁膜4を1μmなる膜厚に成膜した。

【0051】

10

した導入ガスを用いてアニール処理を行い、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られず、成膜されたSiN系絶縁膜4は良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであったことがわかった。

【0055】以上のように、本実施例によって成膜されたSiN系絶縁膜4は、高速成膜されても良好なカバレージを示すものであったため、パッシベーション膜として用いられて好適である。

【0056】実施例4

本実施例では、原料ガスとして、トリジエチルアミノジエトキシジシリルアジド [(C₂H₅)₂ N] , Si₂ (N₃) (OC₂H₅)₂ を用い、プラズマを間欠的に発生させてSiON系絶縁膜の成膜を行った。

【0057】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDによりSiON系絶縁膜5を1μmなる膜厚に成膜した。

【0058】

30

SiON系絶縁膜5を成膜した。なお、この条件による成膜は、例えはビスジエチルアミノエトキシシリルアジド [(C₂H₅)₂ N] , Si₂ (N₃) (OC₂H₅)₂ を原

50

料ガスとして用いた場合より約2倍も成膜速度が速かった。また、成膜されたSiON系絶縁膜5はボイドやクラックを有さない、ステップカバレージに優れたものであり、且つ、不純物の取り込みが少なく膜質に優れたものであった。

【0060】なお、成膜速度が向上したのは、用いた有機Si化合物がジシラン系化合物であったため、多くのSi活性種を供給できるためであり、良好なステップカバレージを達成できたのは、エトキシ基がSi原子から切断されやすく、またジエチルアミノ基からもエタン基が遊離されやすいため、中間生成物が優れた流動性を示したからであると考えられる。また、原料ガスにはNH₃が含有されていたため、SiON系絶縁膜5中の炭素成分の含有量が低減された。

【0061】統いて、実施例1と同様、原料ガスを希釈した導入ガスを用いてアニール処理を行い、その後、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られず、成膜されたSiON系絶縁膜5は良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであることがわかった。

【0062】以上のように、本実施例によって成膜されたSiON系絶縁膜5は、高速成膜されても良好なカバレージを示すものであったため、パッシベーション膜として用いられて好適である。

【0063】以上、本発明に係る絶縁膜の成膜方法を適用した例について説明したが、本発明は上述の実施例に限定されるものではない。例えば、本発明により成膜されるSiN系絶縁膜やSiON系絶縁膜はパッシベーション膜以外に層間絶縁膜として適用することもできる。

また、SiON系薄膜については、エキシマ・レーザ・リソグラフィにおける反射防止膜として利用することもできる。

【0064】また、絶縁膜を成膜するためのCVD装置の構成も実施例に示された平行平板型プラズマCVD装

置に限らず、例えばECR-CVD装置であってもよい。さらに、CVD条件、アニール条件、絶縁膜を形成するウェハの構成においても特に限定されない。

【0065】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明を適用すると、速い成膜速度により成膜しても、ステップカバレージに優れたSiN系絶縁膜あるいはSiON系絶縁膜が得られる。

【0066】これら絶縁膜は絶縁性が確保され、耐水性、耐腐蝕性にも優れたものであるので、これをパッシベーション膜あるいは層間絶縁膜として用いると、デバイス特性の劣化が防止された信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0067】また、本発明を適用することにより、成膜速度が大幅に高められるので、パッシベーション膜あるいは層間絶縁膜といった絶縁膜の成膜工程のスループットを大幅に向上させることができ、半導体装置の製造プロセスにおける生産性の向上およびコストの低減に貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において、Si基板上にSiO系層間絶縁膜とA1系配線が形成されたウェハの断面を示す模式図である。

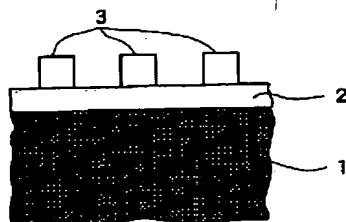
【図2】図1のウェハに対してSiN系絶縁膜あるいはSiON系絶縁膜を成膜した状態を示す模式図である。

【図3】従来法によりSiN系絶縁膜が成膜されたウェハの断面を示す模式図である。

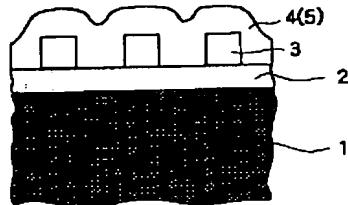
【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 SiO系層間絶縁膜
- 3 A1系配線
- 4 SiN系絶縁膜
- 5 SiON系絶縁膜

【図1】



【図2】



【図3】

